

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-243946

(43)Date of publication of application : 07.09.2001

(51)Int.Cl.

H01M 4/38  
H01M 4/02  
H01M 4/42  
H01M 4/62  
H01M 10/40

(21)Application number : 2000-053317

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO  
LTD  
SUMITOMO METAL IND LTD

(22)Date of filing : 29.02.2000

(72)Inventor : NAKAMOTO TAKAYUKI  
NITTA YOSHIKI  
SHIMAMURA HARUNARI  
NEGI NORIYUKI  
YAMAMOTO SUKEYOSHI  
TAKESHITA YUKITERU  
YONEMURA MITSU HARU

## (54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY CELL

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a nonaqueous electrolyte secondary cell with improved service capacity without lowering charging and discharging cycle, in comparison with conventional nonaqueous secondary cell using carbon as anode material.

**SOLUTION:** The nonaqueous electrolyte secondary cell is made of compound particles with the structure that the whole or partial area surrounding core particles of solid phase A, composed of at least one element out of Si, Sn or Zn, is covered by a solid phase B, here, the solid phase B is composed of solid solution or intermetallic compound of one of Si, Sn, Zn composing the solid phase A, and an element chosen from group 2 elements, transition elements, or group 12, 13, and 14 elements of periodic table (except the elements constituting the solid phase A and carbon). The compound particles include 1-50 weight % of ceramics.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

06.11.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-243946

(P2001-243946A)

(43) 公開日 平成13年9月7日 (2001.9.7)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード (参考)
H 0 1 M 4/38		H 0 1 M 4/38	Z 5 H 0 2 9
4/02		4/02	D 5 H 0 5 0
4/42		4/42	
4/62		4/62	Z
10/40		10/40	Z
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 12 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-53317 (P2000-53317)

(22) 出願日 平成12年2月29日 (2000.2.29)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(71) 出願人 000002118

住友金属工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 中本 貴之

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74) 代理人 100081352

弁理士 広瀬 章一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】 炭素を負極材料とする従来の非水電解質二次電池に比べて、充放電サイクルを低下させずに放電容量が向上した非水電解質二次電池を提供する。

【解決手段】 Si、Sn、Znの少なくとも一種からなる固相Aの核粒子の周囲の全面または一部を固相Bによって被覆した複合粒子からなり、固相Bは、固相Aの構成元素であるSi、Sn、Znのいずれかと、周期表の2族、遷移元素、12族、13族、および14族元素よりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素（但し、固相Aの構成元素および炭素を除く）との固溶体または金属間化合物からなり、前記複合粒子が1～50質量%のセラミックスを含有することを特徴とする非水電解質二次電池。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 固相Aからなる核粒子の周囲の全面または一部を固相Bで被覆した複合粒子からなる負極材料を含む負極を備えた非水電解質二次電池であって、前記固相Aはケイ素、スズ、亜鉛の少なくとも一種を構成元素として含み、

前記固相Bは、固相Aの構成元素であるケイ素、スズ、亜鉛のいずれかと、周期表の2族元素、遷移元素、12族元素、13族元素、および14族元素よりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素（但し、固相Aの構成元素および炭素を除く）との固溶体または金属間化合物からなり、そして前記複合粒子がセラミックスを含有する、ことを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項2】 セラミックスが、 $\text{SiC}$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiC}$ 、 $\text{TiB}_2$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrB}_2$ 、 $\text{HfB}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{WC}$ 、 $\text{W}_2\text{C}$ よりなる群から選ばれた少なくとも一種以上である、請求項1記載の非水電解質二次電池。

【請求項3】 セラミックスが、該複合粒子に対して1質量%以上、50質量%以下の範囲で含まれる請求項1記載の非水電解質二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム二次電池で代表される非水電解質二次電池に関し、特にその負極材料に特徴を有する非水電解質二次電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、移動体通信機器、携帯電子機器の主電源として利用されているリチウム二次電池は、起電力が高く、高エネルギー密度であるという特長を有する。最初に考えられた、負極材料としてリチウム金属を用いたリチウム二次電池は、エネルギー密度は非常に高いものの、充電時に負極にデンドライトが析出し、充放電を繰り返すことにより、このデンドライトがセパレータを突き破って正極側に達し、内部短絡を起こす恐れがあった。また、析出したデンドライトは、比表面積が大きいため反応活性度が高く、その表面で電解液中の溶媒と反応して、電子伝導性に乏しい固体電解質的な界面皮膜を形成する。そのため、電池の内部抵抗が高くなったため、電子伝導のネットワークから孤立した粒子が存在するようになり、これらが充放電効率を低下させる要因となっている。以上の理由から、負極材料としてリチウム金属を用いたリチウム二次電池は、信頼性が低く、サイクル寿命が短いため、実用電池として使用するには問題があった。

【0003】そこで、リチウム金属に替わる負極材料として、リチウムイオンを吸蔵・放出できる炭素材料を使用することが試みられ、リチウム二次電池が実用化されるに至った。負極材料として炭素材料を用いたリチウム二次電池では、通常の条件下では充電時の負極への金属リチウムの析出は起こらないため、デンドライトによる

内部短絡の問題はない。しかし、炭素材料の一つである黒鉛の理論容量は372mAh/g ( $\text{LiC}_6$ として)にすぎず、Li金属単体の理論容量の10分の1程度と少ないので、リチウム二次電池の放電容量が低くならざるを得ない。そのため、炭素以外の負極材料を使用して、リチウム二次電池の高容量化を目指す試みもなされている。

【0004】炭素以外の負極材料として、リチウムと化合物を形成する単体金属材料および単体非金属材料が知られている。例えば、ケイ素(Si)（米国特許3,969,139号）、スズ(Sn)（米国特許4,436,796号）、亜鉛(Zn)のリチウムを最も多く含む化合物の組成式は、それぞれ $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ 、 $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ 、 $\text{LiZn}$ であり、この化合物における割合よりLiが少なければ、充電時に金属リチウムは通常は析出しないため、デンドライトによる内部短絡の問題はない。これら化合物と各単体材料との間の電気化学容量は、それぞれ4199mAh/g、993mAh/g、410mAh/gであり、いずれも黒鉛の理論容量よりも大きい。

【0005】また、リチウムと化合物を形成する単体の金属または非金属材料の他にも、化合物型の負極材料として、特開平4-126371号、特開平7-29602号、特開平7-240201号、特開平8-153517号各公報には遷移元素珪化物などからなる金属間化合物が、特開平9-63651号公報には4B族(14族)元素及びP、Sbの少なくとも一つを含む金属間化合物からなり、その結晶構造が $\text{CaF}_2$ 型、ZnS型、 $\text{AlLiSi}$ 型のいずれかからなる負極材料が提案されている。このほか、特開平10-294112号公報に超急冷の金属珪化物を負極材料として用いることが提案され、さらに特開平11-86853号公報に、金属間化合物相を含み、かつこの金属間化合物に含まれる元素で構成される上記金属間化合物以外の相を1相以上含む粒子を用いることなどが提案されている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかし、炭素材料よりも高容量を示す上記の負極材料には、それぞれ次に述べるような問題点がある。リチウムと化合物を形成する単体の金属材料および非金属材料は、炭素材料に比べて充放電サイクル特性が悪いという共通した欠点がある。その理由は、充電時と放電時のリチウムの吸蔵・放出に伴う体積差が大きくなるため、材料に大きな歪みや亀裂が生じ、粒子が微細化するためと考えられている。さらに、この微細化した粒子間に空間が生じ、電子伝導ネットワークが分断され、電気化学的な反応に関与できない部分が増加すること、充放電容量の低下に寄与すると考えられる。即ち、リチウムと化合物を形成する単体の金属または非金属材料はいずれも、充放電時の体積変化と組織変化が大きいことが、炭素負極材料に比べて充放電サイクル特性が悪い理由であると推察される。

【0007】一方、上述した化合物型の負極材料では、例えば、特開平7-240201号公報に示された遷移元素珪化物等の珪化物負極材料を用いた電池の場合、実施例と

比較例に示された 1 サイクル目、50 サイクル目、100 サイクル目の電池容量を見ると、リチウム金属からなる負極材料と比較して充放電サイクル特性は改善されているものの、天然黒鉛負極材料と比較した電池容量は最大でも 12% 程度しか増加していない。従って、遷移元素珪化物等といった化合物型の負極材料は、黒鉛負極材料に比べて大幅な容量増加は達成され得ないと推察される。

【0008】また、特開平 9-63651 号公報に示された材料は、その実施例と比較例の対比から、Li-Pb 合金負極材料より充放電サイクル特性が改善され、かつ黒鉛負極材料よりも高容量であることが示されている。しかし、10~20 サイクルまでの充放電サイクルで放電容量の減少が著しく、最も良好と思われる  $Mg_2Sn$  においても約 20 サイクル後には初期容量の 70% 程度に放電容量が減少している。

【0009】単体材料とその金属間化合物とを備えた、例えば特開平 4-126371 号公報や特開平 7-29602 号公報に記載の負極材料は、確かに単体のみで用いるよりも金属間化合物や合金などの作用により構造の維持が可能になり、サイクル特性の改善がみられるが、単体材料自身が電解液と直接反応する界面が存在するため、この部分での金属間化合物や合金による構造維持の寄与がなくなり、単体材料が示す挙動と同様になる。従って、十分なサイクル特性を得ることが困難である。

【0010】ニッケル珪化物を負極材料に用いる、例えば、特開平 8-153517 号公報記載の材料は、サイクル特性に優れた特性が得られるが、単体材料の存在比率が極端に少ないために、放電容量が低くなる。

【0011】また、遷移金属元素などに対する単体材料元素の比率を多くした仕込み組成で超急冷して得られる、例えば、特開平 10-294112 号公報記載の材料は、確かに単体材料比率が大きいと高容量が得られるが、全ての粒子において単体材料と金属間化合物の複合あるいは包接化が行えず、金属間化合物などの作用による構造維持が困難になる。この場合、単体材料と電解液との直接反応界面が存在するようになり、構造維持をもたらす金属間化合物などの寄与が得られなくなり、単体材料が示す挙動と類似する。従って、十分なサイクル特性を得ることが困難である。

【0012】特開平 11-86853 号公報に示された材料は、周期率表の 3B~5B 族 (13~15 族) から選ばれた元素を含み、かつ材料組織上 2 相以上を含む粒子で構成されており、前記の相が全てリチウムを吸蔵することができる粒子である。2 相以上にすることで、充放電に伴う互いの構造変化を緩和し合い、粒子の崩壊を抑制しているものと考えられるが、実施例に示された 1~100 サイクルまでの放電容量の劣化率から、例えば 300 サイクル後の放電容量を計算すると、現在実用化に至っている炭素材料よりも小さくなると推察される。

【0013】以上に説明したように、現在実用化されて

いる黒鉛系負極材料より放電容量が高く、かつ 300 サイクル後のサイクル寿命が黒鉛に匹敵するようなリチウム二次電池の負極材料は、従来技術において容易に得ることはできない。本発明はかかる負極材料を備えたリチウム二次電池を提供することを課題とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、固相 A からなる核粒子の周囲の全面または一部を固相 B で被覆した複合粒子からなる負極材料を含む負極を備えた非水電解質二次電池であって、前記固相 A はケイ素、スズ、亜鉛の少なくとも一種を構成元素として含み、前記固相 B は、固相 A の構成元素であるケイ素、スズ、亜鉛のいずれかと、周期表の 2 族元素、遷移元素、12 族元素、13 族元素、および 14 族元素よりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素 (但し、固相 A の構成元素および炭素を除く) との固溶体または金属間化合物からなり、そして前記複合粒子がセラミックスを含有する、ことを特徴とする非水電解質二次電池によって、上記課題を解決することができる。

【0015】本発明で用いる前記複合粒子からなる負極材料では、複合粒子の固相 A が高容量を与え、固相 B が固相 A の充放電で起きる膨張収縮を抑える役割を担うことで充放電サイクル特性を改善し、さらに複合粒子の固相 A 又は固相 B のいずれか一方又は両方の中にセラミックスを有することで、充放電の際に負極材料の粒子を構成する相の膨張収縮で生じるクラックの進展を抑制し、充放電容量のサイクル特性を向上させることができる。セラミックスとしては、 $SiC$ 、 $Si_3N_4$ 、 $Al_2O_3$ 、 $TiC$ 、 $TiB_2$ 、 $Y_2O_3$ 、 $ZrB_2$ 、 $HfB_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $ZnO$ 、 $WC$ 、 $W_2C$  等が挙げられる。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明は、非水電解質およびリチウムの吸蔵・放出が可能な正極と負極を備えた非水電解質二次電池に関する。本発明の非水電解質二次電池では、負極が、固相 A の核粒子の周囲の全面または一部を、固相 B によって被覆した複合粒子からなる負極材料を含んでいる。

【0017】この複合粒子の固相 A は、ケイ素、スズ、亜鉛の少なくとも一種を構成元素として含み、固相 B は、固相 A の構成元素であるケイ素、スズ、亜鉛のいずれかと、周期表の 2 族元素、遷移元素、12 族元素、13 族元素、および 14 族元素よりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素 (但し、固相 A の構成元素および炭素を除く) との固溶体または金属間化合物からなる。この固相 A の核粒子の周囲を固相 B で被覆した複合粒子は、さらにセラミックスを含有している。セラミックスは固相 A か固相 B のいずれか一方の相に含まれているだけでもよく、あるいは固相 A と固相 B の両相に含まれていてもよい。

【0018】本発明に用いることができるセラミックス

としては、 $\text{SiC}$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiC}$ 、 $\text{TiB}_2$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrB}_2$ 、 $\text{HfB}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{WC}$ 、 $\text{W}_2\text{C}$  等があり、この群から選ばれた少なくとも一種以上のセラミックスを用いることができる。

【0019】本発明で用いる負極材料の固相Aは、高容量を与えるケイ素、スズ、亜鉛の少なくともいずれかを構成元素として含むことから、主として充放電容量の高容量化に寄与しているものと考えられる。また、固相Aからなる核粒子の周囲の全面または一部を被覆している固相Bは、固相Aの充放電で起きる膨張収縮を抑え、核粒子の崩壊を抑制することから、主として充放電サイクル特性の改善に寄与しており、固相Bに含有されるリチウム量は、通常、金属、固溶体、金属間化合物のそれぞれ単独の場合より少ない。

【0020】このように高容量と充放電サイクル特性の改善にそれぞれ寄与する2相にすることで、従来技術の課題をある程度は解決できる。しかし、A相とB相の2相だけでは、膨張収縮に伴う応力歪は異相境界に蓄積されるため、約300 サイクルといった多くの回数の充放電サイクルを繰り返すと、クラックが発生して、最終的には粒子の崩壊が起こり、充放電サイクルに伴う充放電容量の急激な減少が起こる。TEM（透過電子顕微鏡）で充放電サイクル後の負極材料を観察すると、固相Aや固相B内でクラックの進展が確認された。即ち、この2相だけでは、サイクル寿命を十分に改善することができない。

【0021】サイクル寿命を十分に改善するには、充放電時の体積膨張収縮に伴う応力歪が異相境界に蓄積されるのを防止して、充放電サイクルの繰り返しにより生ずる応力歪を緩和し、クラック進展を抑制することが有効である。それにより、高容量で充放電容量のサイクル特性にも優れた負極材料が得られると期待される。

【0022】本発明では、クラック進展を抑制するため、固相Aからなる核粒子の周囲の全面または一部を固相Bで被覆した複合粒子に、セラミックスを含有させる。この複合粒子中にセラミックス相が均一に分散していると、セラミックス相のところでクラック偏向し、クラック進展のエネルギー解放率が増加するため、クラック進展抵抗の増加につながり、クラックが進展するのを抑制するものと推測される。また、セラミックス相はリチウムとの充放電反応には関与しないため、充放電時の体積膨張収縮は起こらない。従って、本発明により、上記複合粒子中にセラミックスを含有させた負極材料を用いると、複合粒子内でのクラックの進展を抑制し、高容量でサイクル特性にも優れた非水電解質二次電池を提供することができる。

【0023】本発明においてクラック進行を抑制する目的で負極材料に含有させるセラミックスは、固相A及び固相Bの結晶構造を変化させないよう、固相Aの核粒子を固相Bで全面的または部分的に被覆してなる複合粒子

内に、凝集せずに均一に分散させる。

【0024】本発明で用いるセラミックス含有複合粒子の製造方法は特に限定されるものではないが、次のような方法が可能である。第一の方法は、固相Aと固相Bの構成元素を所定の比率で混合した複合粒子原料とセラミックスとを混合し、セラミックスが溶融しない温度で複合粒子原料を溶融させ、乾式噴霧法（ガスアトマイズ法）、湿式噴霧法（液体アトマイズ法）、ロール急冷法、回転電極法などで急冷・凝固させる方法である。

10 【0025】複合粒子原料は、冷却中に固相Aと固相Bが析出するように選択する。冷却中に最初に固相Aが析出した場合には、この析出物が固相Aの核粒子となり、その周囲に固相Bが後から析出し、固相Aが固相Bで部分的または全面的に被覆された複合粒子が得られる。しかし、固相Aが後から析出した場合でも、その析出物が粒子状であれば、やはり固相Aの核粒子が固相Bで被覆された複合粒子を得ることができる。

20 【0026】この方法の変形では、上記の複合粒子原料を、セラミックスと混合せずに、セラミックスが溶融しない温度で溶融させ、出湯した溶融物が急冷・凝固する前にセラミックスを溶融物内に吹き込んでから、急冷・凝固させる。急冷・凝固は上記と同様の方法で実施できる。

【0027】いずれの方法でも、必要に応じて、粉碎、分級などにより粒子径を調節することができる。さらに必要に応じて、金属状態図における複合粒子の構成元素比率での固相線温度よりも低い温度で熱処理して、好ましい固溶体もしくは金属間化合物の組織を得ることができる。冷却方法は、十分に冷却可能な方法であれば、上記以外の方法も用いることができる。

30 【0028】別の方法として、粉末焼結法、メカニカルアロイング法などの固相反応を利用して、セラミックス含有複合粒子を製造することもできる。1例として、固相Aと固相Bの構成元素を所定の比率で混合したものとセラミックスを混合し、その混合粉を遊星ボールミルによりメカニカルアロイング法で数時間処理し、その合成粉を仕込み組成から決まる固溶体または金属間化合物の固相線温度より低い温度で熱処理することで製造することができる。

40 【0029】別の例として、固相Aと固相Bの構成元素を所定の比率で混合したものを乾式噴霧法、湿式噴霧法、ロール急冷法、回転電極法などで急冷・凝固させて得た合成粉、または固相Aと固相Bの構成元素を所定の比率で混合したものを粉末焼結法、メカニカルアロイング法などの固相反応処理を行うことで得た合成粉、にセラミックスを混合し、粉末焼結法で処理することでセラミックス含有複合粒子を製造することができる。さらに、固相Aと固相Bの構成元素を所定の比率で混合したものとセラミックスを混合し、粉末焼結法で処理することでも得られる。この最後に述べた粉末焼結法を利用し

た製造方法は、工程が単純であり、特に好ましい方法である。

【0030】前述したように、セラミックスは、固相Aと固相Bの結晶構造を変化させてはならない。また、セラミックスと固相Aとの界面、又はセラミックスと固相Bとの界面に、化学的に不安定な反応相を作ってはならない。そのような界面が存在すると、界面の結合力が弱いため、界面に沿ってクラックの進展を助長させることになり好ましくない。

【0031】本発明におけるクラックの進行を抑制するセラミックスが、固相A及び固相Bの結晶構造を変化させないように固相Aおよび／または固相B内に凝集せず均一に分散されているかは、走査型電子顕微鏡(SEM)、電子式プローブX線マイクロアナライザー(EPMA)等を用いて観察確認が可能であることを本発明者らは究明した。

【0032】本発明で用いるセラミックスは、SiC、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiC、TiB<sub>2</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrB<sub>2</sub>、HfB<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、ZnO、WC、W<sub>2</sub>Cよりなる群から選ばれた少なくとも一種以上であることが望ましい。これらのセラミックスは、固相A及び固相Bの結晶構造を変化させないからである。これら以外のセラミックスでも、結晶構造を変化させず、セラミックスと固相との界面に不安定な反応相をつくらないものであればよい。

【0033】セラミックスは、該複合粒子に対して1質量%以上、50質量%以下の範囲であることが好ましい。1質量%未満では、複合粒子内に均一に分散されたととしても、その絶対量が少ないため、発生したクラックの進展を十分に抑制することができず、充放電サイクル特性の向上は期待できない。一方、50質量%を越えると、複合粒子内のリチウムを含有できないセラミックスの重量の割合が大きいため、放電容量の低下が著しくなる。

【0034】複合粒子及びセラミックスの粒径は特に限定されないが、セラミックス含有複合粒子の平均粒径は0.1 μm以上、50 μm以下が好ましく、この複合粒子の核粒子である固相Aの平均粒径は0.01 μm以上、40 μm以下が好ましい。従って、セラミックスの粒径は、0.01 μm以上、10 μm以下が好ましい。

【0035】上述したセラミックス含有複合粒子を負極材料として使用して、常法に従って、非水電解質二次電池用の負極を製造することができる。例えば、まず負極材料の粉末に、適当な結着剤とその溶媒を、必要に応じて導電性向上のために適当な導電剤の粉末と一緒に混合し、混合物をホモジナイザー、ガラスビーズ等を適宜用いて十分に攪拌し、スラリー状にする。このスラリーを電極基板となる集電体にドクターブレード等を用いて塗布し、乾燥した後、ロール圧延等で圧密化させ、必要であれば適当な大きさに切断すると、集電体の表面に負極材料を含有する電極合剤層を有する負極板が得られる。

【0036】負極用導電剤は、電子伝導性材料であれば

何でもよい。例えば、天然黒鉛(鱗片状黒鉛など)、人造黒鉛、膨張黒鉛などのグラファイト類;アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック類;炭素繊維、金属繊維などの導電性繊維類;銅、ニッケル等の金属粉末類;ポリフェニレン誘導体などの有機導電性材料、などを単独又は混合物として使用することができる。これらの導電剤のなかで、人造黒鉛、アセチレンブラック、炭素繊維が特に好ましい。導電剤の添加量は、特に限定されないが、負極材料に対して1~50質量%が好ましく、特に1~30質量%が好ましい。なお、本発明で用いる負極材料は、セラミックス相を除く固相A及び固相B自身は電子伝導性を有するため、導電剤を添加しなくても電極として機能させることができる。

【0037】負極用結着剤は、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂のいずれであってもよい。好ましい結着剤は、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、スチレンブタジエンゴム、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-クロロトリフルオロエチレン共重合体、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体(ETFE樹脂)、ポリクロロトリフルオロエチレン(PCTFE)、フッ化ビニリデン-ペンタフルオロプロピレン共重合体、プロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体(ECTFE)、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-パーフルオロメチルビニルエーテル-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体もしくはそのNa<sup>+</sup>イオン架橋体、エチレン-メタクリル酸共重合体もしくはそのNa<sup>+</sup>イオン架橋体、エチレン-アクリル酸メチル共重合体およびそのNa<sup>+</sup>イオン架橋体、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体もしくはそのNa<sup>+</sup>イオン架橋体等を挙げることができ、これらの材料を単独又は混合物として用いることができる。

【0038】これらの材料の中で、負極用結着剤としてより好ましいのは、スチレンブタジエンゴム、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、エチレン-アクリル酸共重合体もしくはそのNa<sup>+</sup>イオン架橋体、エチレン-メタクリル酸共重合体もしくはそのNa<sup>+</sup>イオン架橋体、エチレン-アクリル酸メチル共重合体およびそのNa<sup>+</sup>イオン架橋体、ならびにエチレン-メタクリル酸メチル共重合体もしくはそのNa<sup>+</sup>イオン架橋体である。

【0039】負極用集電体としては、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導体であれば何でも

よい。例えば、材料としてステンレス鋼、ニッケル、銅、チタン、炭素、導電性樹脂などの他に、銅やステンレス鋼の表面をカーボン、ニッケルまたはチタンで処理したものなどを用いることができる。特に、銅あるいは銅合金が好ましい。これらの材料の表面を酸化して用いることもできる。また、表面処理により集電体表面に凹凸を付けることが望ましい。集電体の形状は、フォイルの他、フィルム、シート、ネット、パンチングされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群の成形体などが用いられる。厚みは、特に限定されないが、1~500  $\mu$ mが適当である。

【0040】本発明の非水電解質二次電池は、基本構造として、負極板、正極板、セパレーター、非水電解質を含んでいる。負極板は前述したセラミックス含有複合粒子を用いて製造するが、他の要素である正極板、セパレーター、電解質については特に制限されず、従来より公知のもの、或いは今後開発される材料を適当に使用すればよい。

【0041】正極材料としては、リチウム含有遷移金属酸化物を用いることができる。例えば、 $\text{Li}_x \text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_x \text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_x \text{MnO}_2$ 、 $\text{Li}_x \text{Co}_y \text{Ni}_{1-y} \text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x \text{Co}_y \text{Mn}_{1-y} \text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x \text{Ni}_{1-y} \text{Mn}_y \text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x \text{Mn}_2 \text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x \text{Mn}_{2-y} \text{Mn}_y \text{O}_4$  ( $\text{M}=\text{Na}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Sc}$ 、 $\text{Y}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Pb}$ 、 $\text{Sb}$ 、 $\text{B}$ の少なくとも一種、 $x=0\sim 1.2$ 、 $y=0\sim 0.9$ 、 $z=2.0\sim 2.3$ )が挙げられる。ここで、上記の $x$ 値は、充放電開始前の値であり、充放電により増減する。遷移金属カルコゲン化合物、バナジウム酸化物およびそのリチウム化合物、ニオブ酸化物およびそのリチウム化合物、有機導電性物質を用いた共役系ポリマー、シェブレル相化合物等の他の正極材料を用いることもできる。また、複数の異なった正極材料を混合して用いることも可能である。正極材料の平均粒径は、特に限定されないが、1~30  $\mu$ mであることが好ましい。

【0042】このような正極材料の粉末を使用して、負極について説明したのと同様の材料および方法により正極板を製造することができる。正極用導電剤は、用いる正極材料の充放電電位において化学変化を起こさない電子伝導性材料であれば何でもよい。例えば、天然黒鉛(鱗片状黒鉛など)、人造黒鉛などのグラファイト類；アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーンズブラック、ランプブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック類；炭素繊維、金属繊維などの導電性繊維類；フッ化カーボン、アルミニウム等の金属粉末類；酸化亜鉛、チタン酸カリウムなどの導電性ウィスカー類；酸化チタンなどの導電性金属酸化物；ポリフェニレン誘導体などの有機導電性材料などを、単独又混合物として使用することができる。これらのうち、人造黒鉛、アセチレンブラックが特に好ましい導電剤である。導電剤の添加量は特に限定されないが、正極材料に対して1~50質量%が好ましく、特に1~30

質量%が好ましい。カーボンやグラファイトでは、2~15質量%の範囲が特に好ましい。

【0043】正極用結着剤としては、負極用結着剤に関して列挙したのと同様の材料を使用することができる。好ましい正極用結着剤はポリフッ化ビニリデン(PVDF)およびポリテトラフルオロエチレン(PTFE)である。

【0044】正極用集電体は、用いる正極材料の充放電電位において化学変化を起こさない電子伝導体であれば何でもよい。適当な材料の例としては、ステンレス鋼、アルミニウム、チタン、炭素、導電性樹脂などの他に、アルミニウムやステンレス鋼の表面をカーボンまたはチタンで処理したものなどを用いることができる。特に、アルミニウムあるいはアルミニウム合金が好ましい。これらの材料の表面を酸化して用いることもできる。また、表面処理により集電体表面に凹凸を付けることが望ましい。集電体の形状は、フォイルの他、フィルム、シート、ネット、パンチングされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群、不織布体の成形体などが用いられる。厚みは、特に限定されないが、1~500  $\mu$ mが適当である。

【0045】正極と負極のいずれの電極合剤にも、導電剤や結着剤の他、フィラー、分散剤、イオン伝導体、圧力増強剤、及びその他の各種添加剤を適宜含有させることができる。フィラーは、構成された電池において、化学変化を起こさない繊維状材料であれば何でもよい。通常、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのオレフィン系ポリマー、ガラス、炭素などの繊維が用いられる。フィラーの添加量は特に限定されないが、電極合剤の固形分に対して0~30質量%の範囲が好ましい。

【0046】本発明の非水電解質二次電池における負極板と正極板の構成は、少なくとも正極合剤面の対向面に負極合剤面が存在していることが好ましい。

【0047】非水電解質二次電池に用いる非水電解質は、代表的には、リチウム塩を適当な非水溶媒に溶解させた溶液からなる。非水溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、ブチレンカーボネート(BC)、ビニレンカーボネート(VC)などの環状カーボネート類；ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、ジプロピルカーボネート(DPC)などの鎖状カーボネート類；ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルなどの脂肪族カルボン酸エステル類； $\gamma$ -ブチロラクトン等の $\gamma$ -ラクトン類；1,2-ジメトキシエタン(DME)、1,2-ジエトキシエタン(DEE)、エトキシメトキシエタン(EME)等の鎖状エーテル類；テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等の環状エーテル類、ジメチルスルホキシド、1,3-ジオキソラン、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、アセトニト



リル、プロピルニトリル、ニトロメタン、エチルモノグリライム、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、スルホラン、メチルスルホラン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、エチルエーテル、1,3-プロパンサルホン、アニソール、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、などの非プロトン性有機溶媒を挙げることができ、これらの一種または二種以上を混合して使用する。なかでも環状カーボネートと鎖状カーボネートとの混合系または環状カーボネートと鎖状カーボネート及び脂肪族カルボン酸エステルとの混合系が好ましい。

【0048】これらの溶媒に溶解させるリチウム塩としては、例えば、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウム、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ 、クロロボランリチウム、四フェニルホウ酸リチウム、イミド類等を挙げることができ、これらを単独又は二種以上を組み合わせ使用することができる。特に $\text{LiPF}_6$ を含有することがより好ましい。

【0049】本発明における特に好ましい非水電解質は、非水溶媒としてエチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートを少なくとも含み、支持塩として $\text{LiPF}_6$ を少なくとも含む溶液である。支持電解質の非水溶媒に対する溶解量は、特に限定されないが、 $0.2 \sim 2 \text{ mol/l}$ が好ましく、特に $0.5 \sim 1.5 \text{ mol/l}$ とすることがより好ましい。電池内の電解質の充填量はを特に限定されず、正極材料や負極材料の量や電池のサイズによって必要量を用いることができる。

【0050】非水電解質二次電池の電解質としては、上述したような溶液でなく、固体電解質を用いることもできる。固体電解質は、無機固体電解質と有機固体電解質に大別される。無機固体電解質の例としては、 $\text{Li}$ の窒化物、ハロゲン化物、酸素酸塩などがよく知られている。なかでも、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ 、 $x\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-(1-x)Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{SiS}_3$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ 、硫化リン化合物などが有効である。有機固体電解質としては、例えば、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリホスファゼン、ポリアジリジン、ポリエチレンスルフィド、ポリビニルアルコール、ポリフッ化ビニリデン、ポリヘキサフルオロプロピレンなどやこれらの誘導体、混合物、複合体などのポリマー材料が有効である。

【0051】さらに、放電や充放電特性を改良する目的で、他の化合物を電解質に添加することも有効である。例えば、トリエチルフォスファイト、トリエタノールアミン、環状エーテル、エチレンジアミン、n-グライム、ピリジン、ヘキサリン酸トリアミド、ニトロベンゼ

ン誘導体、クラウンエーテル類、第四級アンモニウム塩、エチレングリコールジアルキルエーテル等を挙げることができる。

【0052】本発明の非水電解質二次電池に用いるセパレータとしては、大きなイオン透過度と所定の機械的強度を持つ、絶縁性の微多孔性薄膜が用いられる。また、一定温度以上で孔を閉塞し、抵抗をあげる機能を持つことが好ましい。耐有機溶剤性と疎水性から、ポリプロピレン、ポリエチレンなどを単独又は組み合わせたオレフィン系ポリマーあるいはガラス繊維などからつくられたシートや不織布または織布を用いることが好ましい。セパレータの孔径は、電極板より脱離した正負極材料、結着剤、導電剤が透過しない範囲であることが望ましく、例えば、 $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ の範囲とすることができ。セパレータの厚みは、一般的には、 $10 \sim 300 \mu\text{m}$ が用いられる。また、セラミックパッケージの空孔率は、電子やイオンの透過性と素材や膜圧に応じて決定されるが、一般的には $30 \sim 80\%$ の範囲内であることが望ましい。

【0053】ポリマー材料に、溶媒とその溶媒に溶解するリチウム塩とから構成される有機電解液を吸収保持させたものを正極合剤、負極合剤に含ませ、さらに有機電解液を吸収保持するポリマーからなる多孔性のセパレータを正極、負極と一体化して電池を構成することも可能である。このポリマー材料としては、有機電解液を吸収保持できるものであればよいが、特にフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体が好ましい。

【0054】本発明の非水電解質二次電池の形状は、コイン型、ボタン型、シート型、積層型、円筒型、扁平型、角型、電気自動車等に用いる大型のものなどいずれにも適用できる。本発明の非水電解質二次電池は、携帯情報端末、携帯電子機器、家庭用小型電力貯蔵装置、自動二輪車、電気自動車、ハイブリッド電気自動車等に用いることができるが、用途は特にこれらに限定されるわけではない。

【0055】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明する。ただし、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0056】

【実施例1】負極材料の製造方法

表1に本実施例で用いた負極材料（材料A～材料S）の固相Aと固相Bの成分（単体元素、金属間化合物、固溶体）、仕込み時の元素比率、および固相線温度を示す。本実施例で採用した具体的な製造方法は次の通りである。

【0057】負極材料の複合粒子を構成する固相Aと固相Bの構成元素を所定の比率で混合した複合粒子原料に、その5質量%の量のセラミックス $\text{SiC}$ を投入し、遊星ボールミルで混合した。各材料の粒径は、複合粒子原料が約 $1 \sim 50 \mu\text{m}$ 、 $\text{SiC}$ が約 $0.05 \sim 2 \mu\text{m}$ であった。こ



の混合粉末を、表 1 に示す仕込み比率から決まる固相線温度より 10℃～50℃程度低い温度で、不活性雰囲気下、30 MPa で 4 時間ホットプレス焼結した。得られた焼結品をボールミルで粉碎し、篩で分級して、粒径 45 μm 以下の粒子にした材料 A～材料 S を得た。

【0058】これらの負極材料は、電子顕微鏡観察結果 \*

\*から、固相 A の核粒子の周囲の全面または一部が固相 B によって被覆されており、セラミックスは固相 A や固相 B 内に凝集せず均一に分散されていることが確認できた。

【0059】

【表 1】

負極材料	固相 A	固相 B	固相線温度 (℃)	仕込み比率 (原子%)
A	Sn	Mg <sub>2</sub> Sn	204	Sn : Mg = 50 : 50
B	Sn	FeSn <sub>2</sub>	513	Sn : Fe = 70 : 30
C	Sn	MoSn <sub>2</sub>	800	Sn : Mo = 70 : 30
D	Sn	Zn, Sn 固溶体	199	Sn : Zn = 90 : 10
E	Sn	Cd, Sn 固溶体	133	Sn : Cd = 95 : 5
F	Sn	In, Sn 固溶体	224	Sn : In = 98 : 2
G	Sn	Sn, Pb 固溶体	183	Sn : Pb = 80 : 20
H	Si	Mg <sub>2</sub> Si	946	Si : Mg = 70 : 30
I	Si	CoSi <sub>2</sub>	1259	Si : Co = 85 : 15
J	Si	NiSi <sub>2</sub>	993	Si : Ni = 69 : 31
K	Si	Si, Zn 固溶体	420	Si : Zn = 50 : 50
L	Si	Si, Al 固溶体	577	Si : Al = 40 : 60
M	Si	Si, Sn 固溶体	232	Si : Sn = 50 : 50
N	Zn	Mg <sub>2</sub> Zn <sub>11</sub>	364	Zn : Mg = 92.2 : 7.8
O	Zn	Cu, Zn 固溶体	425	Zn : Cu = 97 : 3
P	Zn	VZn <sub>18</sub>	420	Zn : V = 94 : 6
Q	Zn	Zn, Cd 固溶体	266	Zn : Cd = 50 : 50
R	Zn	Zn, Al 固溶体	381	Zn : Al = 90 : 10
S	Zn	Zn, Ge 固溶体	394	Zn : Ge = 97 : 3

#### 【0060】円筒型電池の製造方法

上記の負極材料を用いて円筒型の非水電解質二次電池を作製した。図 1 に、本実施例で作製した円筒型電池の縦断面図を示す。正極板 5 及び負極板 6 がセパレーター 7 を介して複数回渦巻状に巻回されて電池ケース 1 内に収納されている。正極板 5 からは正極リード 5a が引き出されて封口板 2 に接続され、負極板 6 からは負極リード 6a が引き出されて電池ケース 1 の底部に接続されている。電池ケースやリード板は、耐有機電解液性の電子伝導性をもつ金属や合金を用いることができる。例えば、鉄、ニッケル、チタン、クロム、モリブデン、銅、アルミニウムなどの金属あるいはそれらの合金が用いられる。特に、電池ケースはステンレス鋼板、Al-Mn 合金板を加工したもの、正極リードはアルミニウム、負極リードはニッケルが最も好ましい。また、電池ケースには、軽量化を図るため各種エンジニアリングプラスチック及びこれと金属の併用したものを用いることも可能であ

る。8 は絶縁リングで極板群 4 の上下部にそれぞれ設けられている。

【0061】電池ケースに有機電解液を注入し、封口板を用いて電池缶を形成する。このとき、安全弁を封口板として用いることができる。安全弁の他、従来から知られている種々の安全素子を備えつけても良い。例えば、過電流防止素子として、ヒューズ、バイメタル、PTC 素子などが用いられる。その他の電池ケースの内圧上昇の対策として、電池ケースに切込を入れる方法、ガスケット亀裂方法あるいは封口板亀裂方法あるいはリード板との切断方法を利用することができる。また、充電器に過充電や過放電対策を組み込んだ保護回路を具備させるか、あるいは、独立に接続させてもよい。電池の過充電対策としては、電池内圧の上昇により電流を遮断する方式を具備することができる。このとき、内圧を上げる化合物を合剤の中あるいは電解質の中に含ませることができる。内圧を上げる化合物としては Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、LiHCO<sub>3</sub>、Na

$2\text{CO}_3$ 、 $\text{NaHCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{MgCO}_3$  などの炭酸塩などがあげられる。

【0062】キャップ、電池ケース、シート、リード板の溶接法は、公知の方法（例、直流又は交流の電気溶接、レーザー溶接、超音波溶接）を用いることができる。封口用シール剤は、アスファルトなどの従来から知られている化合物や混合物を用いることができる。

【0063】負極板 6 は、上で得た前記負極材料 75 質量% に対し、導電剤である炭素粉末 20 質量% と結着剤のポリフッ化ビニリデン樹脂 5 質量% を混合し、これらを脱水 N-メチルピロリドンに分散させてスラリーを作製し、銅箔からなる負極集電体上に塗布し、乾燥後、圧延して作製した。

【0064】一方、正極板 5 は、コバルト酸リチウム粉末 85 質量% に対し、導電剤の炭素粉末 10 質量% と結着剤のポリフッ化ビニリデン樹脂 5 質量% を混合し、これらを脱水 N-メチルピロリジノンに分散させてスラリーを作製し、アルミ箔からなる正極集電体上に塗布し、乾燥 \*

\*後、圧延して作製した。

【0065】有機電解液としては、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートの体積比 1 : 1 の混合溶媒に、 $\text{LiPF}_6$  を 1.5 mol/l の濃度で溶解して得た溶液を使用した。

【0066】以上のようにして、表 1 に示す材料 A~S を負極材料として用いた電池 A~S を作製した。作製した円筒型電池は直径 18 mm、高さ 65 mm である。これらの電池を 100 mA の定電流で 4.1 V になるまで充電した後、100 mA の定電流で 2.0 V になるまで放電する充放電サイクルを繰り返した。この充放電は 20℃ の恒温槽の中で行った。充放電は 300 サイクルまで繰り返し行い、1 サイクル目の初期放電容量に対する 300 サイクル目の放電容量の比を容量維持率として表 2 に示す。参考までに、負極材料が黒鉛である場合のデータも表 2 に示す。

【0067】

【表 2】

電池 記号	負極 材料	固相 A	固相 B	初期放電容 量 (mAh)	300 サイクル 放電容量 (mAh)	容量維持 率 (%)
電池 A	A	Sn	$\text{Mg}_2\text{Sn}$	1799	1313	73
電池 B	B	Sn	$\text{FeSn}_2$	1791	1254	70
電池 C	C	Sn	$\text{MoSn}_2$	1775	1189	67
電池 D	D	Sn	Zn, Sn 固溶体	1780	1299	73
電池 E	E	Sn	Cd, Sn 固溶体	1802	1369	76
電池 F	F	Sn	In, Sn 固溶体	1788	1359	76
電池 G	G	Sn	Sn, Pb 固溶体	1798	1313	73
電池 H	H	Si	$\text{Mg}_2\text{Si}$	1880	1372	73
電池 I	I	Si	$\text{CoSi}_2$	1864	1305	70
電池 J	J	Si	$\text{NiSi}_2$	1897	1442	76
電池 K	K	Si	Si, Zn 固溶体	1892	1381	73
電池 L	L	Si	Si, Al 固溶体	1911	1281	67
電池 M	M	Si	Si, Sn 固溶体	1904	1390	73
電池 N	N	Zn	$\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$	1863	1416	76
電池 O	O	Zn	Cu, Zn 固溶体	1869	1364	73
電池 P	P	Zn	$\text{VZn}_{16}$	1827	1279	70
電池 Q	Q	Zn	Zn, Cd 固溶体	1836	1340	73
電池 R	R	Zn	Zn, Al 固溶体	1873	1367	73
電池 S	S	Zn	Zn, Ge 固溶体	1833	1283	70
電池 T	黒鉛	—	—	1510	1147	76

【0068】本発明の負極材料を用いた電池 A から電池 S の 300 サイクル目の放電容量は、黒鉛を負極材料に用いた現行の電池 T に比べて高くなった。また、300 サイクル後の容量維持率は、負極材料が黒鉛である場合とほぼ同じであるか、それよりやや劣る程度に抑えられた。

【0069】本実施例で用いた負極材料を構成する元素は、固相 A が Sn の場合、2 族元素として Mg、遷移元素として Fe および Mo、12 族元素として Zn および Cd 属、13 族元素として In、14 族元素として Pb を用いたが、これら以外の各族の元素を用いても同様な結果が得られた。また固

相 A が Si の場合、2 族元素として Mg、遷移元素として Co および Ni、12 族元素として Zn、13 族元素として Al、14 族元素として Sn を用いたが、これら以外の各族の元素を用いても同様な結果が得られた。また固相 A が Zn の場合、2 族元素として Mg、遷移元素として Cu および V、12 族元素として Cd、13 族元素として Al、14 族元素として Ge を用いたが、これら以外の各族の元素を用いても同様な効果が得られた。

【0070】負極材料の構成元素の仕込み比率については、特に限定されたものではなく、相が 2 相になり、1 相（固相 A）が主に Sn、Si および／または Zn を主体とした相で、もう一つ別の相（固相 B）がその周りを一部または全部を被覆するような状態になればよく、仕込み組成を特に限定するものではない。さらに、相 A は、Sn、Si、Zn のみからだけではなく、これら以外の元素、例えば、O、C、N、S、Ca、Mg、Al、Fe、W、V、Ti、Cu、Cr、Co、P 等の元素が微量存在している場合も含まれる。相 B は、表 1 に示した固溶体、金属間化合物のみからなるだけではなく、それぞれの各固溶体、金属間化合物を構成している元素やそれ以外の元素、例えば、

【0071】本実施例ではセラミックスとして SiC を用いたが、セラミックスは SiC に限定されるものでなく、\*

\*SiC に代えて、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、TiC、 $\text{TiB}_2$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrB}_2$ 、 $\text{HfB}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、ZnO、WC、 $\text{W}_2\text{C}$  から選んだ一種類のセラミックスを使用するか、またはこれらと SiC から選ばれた 2 種以上のセラミックスを用いても、同様な結果が得られた。

【0072】本実施例で用いたセラミックスの好ましい粒径は、固相 A 及び固相 B からなる複合粒子の粒径に依存するが、観察した範囲内では  $0.01\mu\text{m}$  以上、 $10\mu\text{m}$  以下の範囲で好ましい結果が得られた。

【0073】

【実施例 2】実施例 1 と同様の方法で、固相 A 粒子の周囲の全面または一部が固相 B によって被覆されており、セラミックスは固相 A 及び固相 B からなる複合粒子内に凝集せず均一に分散されている負極材料を作製した。ただし、セラミックスの種類を変化させた。

【0074】表 3 に本実施例で用いたセラミックスの種類、初期放電容量、300 サイクル目の放電容量、初期の放電容量に対する 300 サイクル目の放電容量の比（容量維持率）を示す。本実施例では、実施例 1 の材料 J と同様に、固相 A として Si、固相 B としては  $\text{NiSi}_2$ 、固相 A と固相 B の構成元素の仕込み比率を Si : Ni = 69 : 31 原子 %、セラミックスの含有量は複合粒子に対して 5 質量 % とした。

【0075】

【表 3】

電池記号	セラミックスの種類	初期放電容量 (mAh)	300 サイクル目放電容量 (mAh)	容量維持率 (%)
電池 a	SiC	1897	1442	76
電池 b	$\text{Si}_3\text{N}_4$	1901	1464	77
電池 c	$\text{Al}_2\text{O}_3$	1904	1428	75
電池 d	TiC	1911	1452	76
電池 e	$\text{TiB}_2$	1908	1450	76
電池 f	$\text{Y}_2\text{O}_3$	1910	1433	75
電池 g	$\text{ZrB}_2$	1916	1456	76
電池 h	$\text{HfB}_2$	1924	1462	76
電池 i	$\text{ZrO}_2$	1913	1435	75
電池 j	ZnO	1912	1434	75
電池 k	WC	1931	1468	76
電池 l	$\text{W}_2\text{C}$	1930	1467	76
電池 m	$\text{SiC} + \text{Si}_3\text{N}_4$	1900	1463	77

【0076】本発明の負極材料を用いた電池 a から電池 m の 300 サイクル目の放電容量は、黒鉛を負極材料に用いた現行の電池 T に比べて大きくなった。また本実施例の電池 m のように、セラミックスとして SiC、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、TiC、 $\text{TiB}_2$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrB}_2$ 、 $\text{HfB}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、ZnO、

WC、 $\text{W}_2\text{C}$  から選ばれた二種以上のセラミックスを用いた場合も同様な結果が得られた。

【0077】

【実施例 3】実施例 1 と同様の方法で、固相 A 粒子の周囲の全面または一部が固相 B によって被覆されており、

セラミックスは固相A及び固相Bからなる複合粒子内に凝集せず均一に分散されている負極材料を作製した。ただし、セラミックスの含有量を変化させた。

【0078】表4に本実施例で用いたセラミックス以外の元素の仕込み比率、セラミックスの含有量、初期放電容量、300 サイクル目の放電容量、初期の放電容量に対 \*

\*する300 サイクル目の放電容量の比（容量維持率）を示す。本実施例では、実施例1の材料Jと同様に、固相AとしてSi、固相BとしてはNiSi<sub>2</sub>、セラミックスとしてSiCを用いた。

【0079】

【表4】

電池記号	仕込み比率 Si:NI at%	セラミックス 量(質量%)	初期放電 容量(mAh)	300サイクル目 放電容量(mAh)	容量維持 率(%)
電池n	69:31	1	1961	1451	74
電池o	69:31	10	1823	1422	78
電池p	74:26	50	1372	1152	84
電池q	69:31	0.1	1967	1180	60
電池r	74:26	70	938	798	85

【0080】セラミックスの含有量が複合粒子に対して1質量%以上、50質量%以下の範囲である負極材料を用いた電池nから電池pの300 サイクル目の放電容量は、黒鉛を負極材料に用いた現行の電池Tに比べて大きくなった。しかし、セラミックスの含有量が該負極材料に対して1質量%未満である電池qは、クラックの進展を抑制できず、容量維持率は小さくなった。また、セラミックスの含有量が複合粒子に対して50質量%を越える電池rは、仕込み時のケイ素、スズ、亜鉛の元素比率を大きくしても、リチウムとの充放電反応に関与しないセラミックス相の割合が多すぎるため、初期の充放電容量が小さくなってしまい、高容量化が実現できない。

【0081】なお、本実施例で用いた負極材料を構成する元素には、実施例1で挙げた全材料を用いることができる。また、負極材料構成元素の仕込み比率については、特に限定されたものではない。本実施例ではセラミックスとしてSiCを用いたが、セラミックスはSiCに限定されるものでなく、SiCに代えて、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiC、TiB<sub>2</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrB<sub>2</sub>、HfB<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、ZnO、WC、W<sub>2</sub>C

から選んだ種類のセラミックスを使用するか、またはこれらとSiCから選ばれた2種以上のセラミックスを用いても、同様な結果が得られた。

【0082】本実施例で用いたセラミックスの好ましい粒径は、固相A及び固相Bからなる複合粒子の粒径に依存するが、観察した範囲内では0.01μm以上、10μm以下の範囲で好ましい結果が得られた。

【0083】

【発明の効果】本発明の非水電解質二次電池は、従来の炭素材料を負極材料とした非水電解質二次電池に比べて、放電容量が高く、かつ充放電時の体積膨張収縮に伴うクラックの進展を抑制される結果、充放電容量のサイクル特性も良好である。

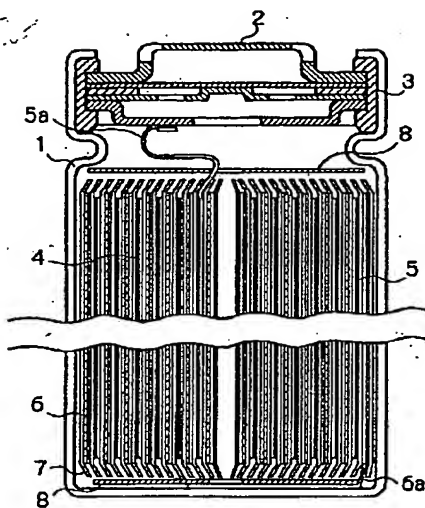
【図面の簡単な説明】

【図1】実施例で作製した円筒型の試験用非水電解質二次電池の縦断面図である。

【符号の説明】

1 電池ケース、 正極板、 6 負極板、 7 セパレータ

【図 1】



フロントページの続き

(72) 発明者 新田 芳明  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 島村 治成  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 禰宜 教之  
兵庫県尼崎市扶桑町1番8号 住友金属工  
業株式会社エレクトロニクス技術研究所内

(72) 発明者 山本 祐義  
兵庫県尼崎市扶桑町1番8号 住友金属工  
業株式会社エレクトロニクス技術研究所内

(72) 発明者 竹下 幸輝  
兵庫県尼崎市扶桑町1番8号 住友金属工  
業株式会社エレクトロニクス技術研究所内

(72) 発明者 米村 光治  
兵庫県尼崎市扶桑町1番8号 住友金属工  
業株式会社エレクトロニクス技術研究所内

Fターム(参考) 5H029 AJ03 AJ05 AK03 AK05 AK16

AK18 AL01 AL06 AL12 AM03

AM04 AM05 AM07 AM16 BJ02

BJ14 BJ27 DJ08 DJ16 DJ17

EJ01 EJ05 EJ08 HJ01

5H050 AA07 AA08 BA17 BA18 CA02

CA07 CA08 CA09 CA11 CA20

CB01 CB07 CB08 CB11 CB12

DA03 DA09 DA12 EA02 EA12

EA14 FA05 FA17 FA18 HA01

BEST AVAILABLE COPY